DERWENT-ACC-NO: 1985-155460

DERWENT-WEEK: 198526

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prodn. of <u>steel</u> with good <u>sulphide stress</u> cracking resistance using <u>steel</u> contg. <u>carbon</u> silicon manganese <u>chromium, molybdenum</u> and/or <u>tungsten,</u> niobium, titanium and/or zirconium, aluminium etc.

INVENTOR: OTANI Y; TSUMURA T

PRIORITY-DATA: 1983JP-191753 (October 14, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE

<u>JP</u> May 15, JA 60086209 1985 A

INT-CL-CURRENT:

 TYPE
 IPC
 DATE

 CIPS C21
 D
 8/00
 20060101

 CIPP C22
 C
 38/00
 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60086209 A BASIC-ABSTRACT:

Prodn. of <u>steel</u> having excellent <u>sulphide stress</u> cracking resistance and yield strength above 70 kgf/sq.mm, comprises using a <u>steel</u> consisting by wt. of C 0.15-0.45%, Si below 0.80%, Mn 0.01-0.30%, Cr 0.20-1.50%, Mo and/or W by Mo + $0.5 \ \underline{W} = 0.05 - 0.80\%$, Nb 0.01 - 0.10%, Ti and/or Zr by Ti + $0.5 \ Zr = 0.005 - 0.050\%$, Al 0.01-0.10%, N by Ti + 0.5 Zr below 3.5N, additional at least one of (1) Cu 0.05-0.50% and \bar{V} 0.01-0.10%, (2) Ca 0.001-0.030% and REM 0.001-0.050% and (3) B 0.0005-0.0050%, and balance Fe with impurities of P below 0.010%, S below 0.010% and others. The <u>steel</u> is primarily hot-worked in austenitised state, once cooled to finish the transformation, then secondarily hot-worked by retaining at or reheating to within the range of Ac3-(Ac1+200 deg. \underline{C}), successively quenched directly from the austenite state, then repeated more than once either by (1) heating to Ac3-(Ac3+ 200 deg. \underline{C}) and quenching or (2) tempering in the conditions of temperature below Acl point and A1=T(A2+log t). (T is rough tempering temp. (K) below Ac1, t is retention time), A2=22-4C-10 Nb(%) and A1 is no more than 19.0×10 power 3 as temper parameter and heating to Ac3-(Ac3+200 \deg . \underline{C}) followed by quenching and finally tempered at below Ac1 transformation point.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60086209 A EQUIVALENT-ABSTRACTS:

⑩ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-86209

@Int Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985)5月15日

C 21 D 8/00 // C 22 C 38/32

7047—4K 7147—4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

の発明の名称

耐硫化物割れ性の優れた鋼の製造方法

願 昭58-191753 ②特

願 昭58(1983)10月14日 23出

津 村 ⑩発 明 者

隆

尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中

央技術研究所内

大 谷 砂発 明 渚

泰夫

尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中

央技術研究所内

の出 願 人 砂代 理 人

住友金属工業株式会社 弁理士 富田 和夫 大阪市東区北浜5丁目15番地

外1名

睸

1. 発明の名称

耐硫化物割れ性の優れた鋼の製造方法

- 特許請求の範囲
- (1) 重監割合で、

 $C: 0.15 \sim 0.45\%$

Si: 0.80%以下。

Mn: 0.01%以上0.30%未満,

Cr: 0.20~1.50%,

Mo及びWの1種又は2種:

Mo+1/2W C 0. 0 5 ~ 0. 8 0 %,

Nb: 0.01 \sim 0.10 %,

Ti及びZrの1種又は2種:

Ti+1/22rt 0.0 0 5 ~ 0.0 5 0 %,

At : 0. 0 1 ~ 0. 1 0 %

を含有するとともに、式、

Ti(6) + 1/2 Zr(6) < 3. 5 × N(9)

を満足し、必要により更に、

第1区分…

Cu: 0.05~0.50 %,

 $v : 0.01 \sim 0.10\%$

第2区分…

Ca: $0.001 \sim 0.030\%$,

希土類元素: 0.001~0.050%,

第3区分…

B: 0.0005~0.0050%,

のうちの1種以上をも含み、

Fe及び不可避不納物: 残り,

から成る成分組成で、かつ不純物中のP及びSの 含有量がそれぞれ、

P: 0.010%以下,

s:0.010%以下,

である鋼を、オーステナイト化されている状態で 第1次熱間加工した後、一旦冷却して変態を完了 させ、その後 Acs変態点~[Acs変態点+200 で 〕の温度域に再加熱して第2次熱間加工を行い、 続いてオーステナイト状態からそのまま直接焼入

特開昭60-86209(2)

れし、次いで、とれをAcs変態点~〔Acs変態点 +200℃〕の温度域に加熱してから焼入れする 処理を更に1回以上繰り返し、その後 Ac1変態点 以下の温度で焼戻し処理するととを特徴とする耐 硫化物割れ性の優れた鋼の製造方法。

(2) 重量割合で、

C: 0.15~0.45%,

Si; 0.80%以下,

Mn: 0.01%以上0.30%未満、

Cr: 0.20~1.50%.

Mo及びWの1種又は2種:

Mo + 1/2 W ℃ 0. 0 5 ~ 0. 8 0 %,

Nb: 0.01 ~ 0.10 %,

Ti 及び 2rの 1 種又は 2 種:

Ti+1/22r T 0. 0 0 5 ~ 0. 0 5 0 %,

Me : 0. 0 1 \sim 0. 1 0 %

を含有するとともに、式、

Ti(96) + 1/2 Zr(96) < 3.5 × N(96)

を満足し、必要により更に、

第1区分…

Fe及び不可避不純物: 残り,

Cu: 0.05~0.50%,

第 2 区 分 ...

第3区分…

のうちの1種以上をも含み、

V: 0.01~0.10%,

Ca: $0.001 \sim 0.030\%$,

B: 0.0005~0.0050%,

希士類元素: 0.0 C 1 ~ 0.0 5 0 %,

から成る成分組成で、かつ不純物中のP及びSの含有量がそれぞれ、

P: 0.010%以下,

8:0010%以下,

である鍋を、オーステナイト化されている状態で第1次熱間加工した後、一旦冷却して変態を完了させ、その後Acs変態点~〔Acs変態点+200℃〕の温度域に再加熱して第2次熱間加工を行い、続いてオーステナイト状態からそのまま直接焼入れし、次いで、Acs変態点以下の温度で、かつ、

 $A_1 = T (A_2 + log t)$

但し、T:ラフテンパー温度(°K)で、Acı 変態点以下の温度、

t:保持時間(hr)、

 $A_2 = 22 - 4 \times C(\%) - 10 \times Nb(\%)$

なる式で計算される焼戻しパラメータA₁の値が A₁ ≤ 1 9.0 × 1 0³

を満足するように設定した態戻しと、 Acs変態点~〔Acs変態点+200℃〕の温度域に加熱してから鋭入れする処理とをこの順序で1回以上繰り返して行い、その後更に Ac1変態点以下の温度で焼戻し処理することを特徴とする耐硫化物割れ性の優れた鈎の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、耐硫化物割れ性の優れた鋼の製造方法、特に降伏強さ:70kgr/耐以上の高強度を有するとともに、湿潤硫化水素環境において優れた耐磁化物割れ性を発揮し、油井やガス井で使用される構造部材、例えば油井管やラインパイプ、更には油井・ガス井の周囲に使用される装置用部

材として用いるのに好適な油井用鋼をコスト安く 製造する方法に関するものである。

近年における新油田或いは新ガス田開発の目立つた特徴として、従来は放置されていたような、深層にして、しかも油やガスが硫化水素(H2S)で汚染された所謂サワー環境下にあるものにまで開発の目が向けられるようになつたことをあげることができる。

従つて、石油及び天然ガスの生産分野においては、近年、土圧(地層の圧力)やガス圧、或いは鋼材の自重による引張り荷重に耐えるとともに、サワー環境で使用しても十分に所望性能を発揮するところの、高強度にして硫化物割れ(以下、ssccと称す)にも強い抵抗力を備えた錆に対する要窒が一段と大きくなつている。

鋼の耐SSCC性を向上させる手段については 1950年決種々の検討が加えられてきているが、 現在では、例えばNACB Standard MR-01 -75(1977 Revision) に示された硬度(強 度)の上限以下に鋼の強度を抑えることがSSCC 防止に最も有効であるとされており、これに基づく L - 80 (降伏強さの下限が 80000 ps1

(5 5.2 kg1/ml)]がAPI規格に加えられて需要者の要望に応えてきた。

ところが、上述のような酸性深井戸においては、油井管として強度を抑えたものを用いるとその必要の厚を必然的に厚くせざるを得ず、経済性及び作業性の点で著しい不利を招くようになるという問題があつたのである。とのようなことから、前配L-80よりも更に強度が高く、かつ耐SSCC性に優れた鍋材が切望されるようになつてきており、特に母近では、降伏強さの下限が90000 psi(633kgr/mi)を越す高強度油井管に対する要認も大きくなつている。

従来、このような高強度、高耐SSCC性に対する要求に対しては、焼入れ・焼戻し処理によつて形成された均一な焼戻しマルテンサイト組織を有するAISI4130系鋼を使用したり、或いは鍋の水素吸収を防止するためのCo添加を実施したりすることが試みられてきたが、それでも、

【意味し、単位は「ps.i」で表示される を満足すれば割れの発生が無いとされているけれ ども、従来の低コスト型低合金高強度鋼にはこの ような厳しい基準を満足するものがなかつたので ある。

なお、シエルタイプ試験法とは、第1図に示されるように長さ方向の中央部にキリ孔を設けたた試験片1に、第2図に示すような3点支持曲げにてその中央部に応力を付加しながら腐食液中に浸し、割れ率が50%となる見掛けの応力を測定して、これをSc値とするものである。第2図にて符号2で示されるものは直径:4㎜のガラス丸棒、符号3で示されるものは荷重(応力)を付加するためのポルトである。

また、とうした材料自身の改良のほか、鋼材を コーティングしたり、腐食環境中にインヒピター を注入する等の方法も試みられているが、いずれ も十分な効果を期待できるものではなかつた。

本発明者等は、上述のような観点から、 Sc 値が、式、

O AISI 4130系鋼では、依然として十分 に満足できる耐食性を実現できない、

○ Co添加鋼では、Coの水素吸収防止効果を効かせるためにはMoとの複合添加を避ける必要があり、従つてC, Cr又はV等の強化元素を多量に添加して鋼の強化を図らねばならず、靱性劣化を招くとととなるほか、十分な水素吸収防止効果を発揮せしめるためには高価なCo元素を1%(以下、成分割合は重量%で示す)をはるかに越える量で添加する必要があるので、鍋材製造コストが大幅に上昇する、

という問題を避けることができなかつた。

ところで、耐SSCC性の確認方法としては、H₂Sを飽和させた 0.5 % CH₃COOH水溶液から成る腐食液中で行うシェルタイプ試験法が、多数の現場実績との対比による研究の積み重ねの結果開発されており、この試験によつて測定されるSSCC限界応力値(Sc 値)が、式、

sc ≥ (s M Y s / 0.7 5) × 1 0⁻⁴

(但し、s M Y s は「規格最小降伏強さ」を

 $Sc \ge (SMYS/0.75) \times 10^{-4}$

を満たすとともに、降伏強さが70kg1/mi 以上の高強度を有し、サワー環境下で使用される油井管としても十分に満足できる性能を持つ低コスト鋼材を実現すべく研究を行つた結果、以下(a)~(n)に示されるような知見を得るに至つたのである。即ち、

- (a) 前述したような所定のSc 値を満たし、かつ降伏強さ:70 kgf/mi 以上の高強度を実現するには、鋼材組織を複数細な焼戻し低温変態組織、即ち、極微細焼戻しマルテンサイトと複微細焼戻し低温ペイナイトとの混合組織とするのが有効であること、

- (c) 鋼材組織の結晶粒微細化のためには、誘導加熱法等の急速加熱手段を用いて1回以上の競入れを施すのが有効であるとの報告はあるが、鋼を特定の成分組成に構成すれば、熱間加工の後で直接焼入れを行い、次いでAcs変態点以上オーステナイト結晶粒和大化開始温度以下の温度域に加熱してから競入れる処理を1回以上繰り返すことで洗入れ処理の際の加熱速度が例えて気炉加熱をける如き1℃/秒以下程度のゆつくりとしたものであったとしても、十分に細粒の低温変態組織を得ることができること、
- (d) 上述のように、直接焼入れと、ゆつくりとした加熱速度での1回以上の焼入れとによつて鍵の細粒化を実現するには、鋼の組成を、特に0.15 あ以上のC成分と0.01 あ以上のNb成分とを同時に含有するものとし、かつ該鋼の直接機入れに先立つて実施する熱間加工を2分け、オーステナイト域で先ず第1次の熱間加工を行い、その後変態を完了させ、次いで細粒オーステナイト域(オーステナイト地が粗大化しない温度領域:即

ち、Acs 変態点~[Acs 変態点+200℃]の温度域)に再加熱して第2次の熱間加工を行い、この第2次熱間加工後にオーステナイト状態から直接能入れするのが効果的であること、

e) オーステナイト結晶粒を細粒とするためには、TiやZrで固定されないNを残す必要があり、それ故、Ti及びZrの添加量が、式、

Ti 例 + 1/2 Zr 例 < 3.5 × N 例 を満足するように調整する必要のあること、

- (1) 更に、 鏑中の不可避不純物であるP及びSの含有量を特定値以下に抑え、かつ(Si+Mn)量、特にMn含有量をも特定値以下に制限すると、その耐SSCと性が一層向上すること、
- (8) 鋼中に、Cu及びVの1種以上を更に含有せしめると、鋼の耐SSСС性及び強度が一段と向上し、またCa及び希土類元素の1種以上を添加含有せしめても、鋼中の介在物が球状化されるとともに鋼の滑浄化がなされて耐SSCC性の改善がなされること。また、微量のBを添加含有せしめても、鋼の強度、耐SSCC性及び靱性がより改

惑されること、

(n) 直接焼入れ処理後及び繰り返し焼入れ処理後のいずれか、或いはいずれもの処理の後、次の焼入れに際しての加熱の前に、罹き割れ等を防止する目的で焼戻し処理(以降、本処理をラフテンパーと称す)を行うと熱処理作業の安定化を図ることができるが、この場合、得られる鋼の結晶粒を細粒とするためには、ラフテンパー条件として、A1= T(A2+log t)

【但し、T:ラフテンパー 温度(°K)で、Acı 変態点以下の温度、

t:保持時間(hr)、

 $A_2 = 22 - 4 \times C(\%) - 10 \times Nb(\%)$

なる式で計算される燃戻しパラメータA1の値が A1≤1 9.0 × 1 0³

を満足するような条件を選ぶ必要があること。 この発明は、上記知見に基づいてなされたもの であり、

C: 0.15~0.45%, Si: 0.80%以下, Mn: 0.01%以上0.30%未满, Cr: 0. 2 0 \sim 1. 5 0 % ,

Mo及びWの1種欠は2種: Mo+ 1/2 Wで0.05 ~ 0.80%,

Nb: 0.01~0.10%,

Ti及びZrの 1 種又は 2 種: Ti+ 1/2 Zrで 0.005 ~ 0.050%,

At: 0.01~0.10%

を含有するとともに、式、

Ti(5) + 1/2 Zr(5) < 3.5 × N(5)

を満足し、必要により更に、

第1区分…

Cu; 0.05~0.50%,

v: 0.01~0.10%,

第2区分…

Ca: 0.001~0.030%,

希土類元繁: 0.001~0.050%,

第 3 区分…

B: 0.0005~0.0050%,

のうちの1種以上をも含み、 Fe及び不可避不純物:残り, から成る成分組成で、かつ不純物中のP及びSの含有量がそれぞれ、

P:001 %以下, S:0010 %以下, である鋼を、オーステナイト化されている状態で第1 次熱間加工した後、一旦冷却して変態を完了させ、その後 Aca 変態点~ [Aca 変態点 + 200 で]の温度域に再加熱して第2次熱間加工を行い、続いてオーステナイト状態からそのまま直接焼入れし、次いで、これを Aca 変態点~ [Aca 変態点 + 200 で]の温度域に加熱してから焼入れる処理を更に1回以上繰り返すか、或いは、Aca 変態点以下の温度で、かつ、

 $A_1 = T (A_2 + \log t)$

【但し、T:ラフテンパー 湍 産(゚K゚)で、Acı Ì 変態点以下の温度、

t:保持時間(hr)、

A 2 = 2 2 - 4 × C (96) - 1 0 × Nb (96)

なる式で計算される焼戻しバラメータA₁の値が A₁ ≤ 1 9.0 × 1 0 ⁵

を満足するように設定したラフテンパーと、Acs

変態点~〔Acs変態点+200℃〕の温度域に加熱してから燃入れする処理とをこの順序で1回以上繰り返す処理を行い、その後更にAcs変態点以下の温度で焼戻し処理することによつて、耐SSCC性に優れ、かつ70kgt/mi以上の降伏強さを有する鍋を得る点に特徴を有するものである。

なお、この発明の方法において、第1次熱間加工後に一旦冷却して変態を完了させ、その後Acs変態点以上に再加熱して第2次熱間加工を行う理由は、変態をくぐらせることによる組織の細粒化を狙うことにある。

そして、第2次熱間加工後に直接焼入れを行うのは、第2次熱間加工後大気冷却によつて室温まで冷却すると、次の焼入れ加熱の際の前組織がフェライトやパーライト、或いは高温ペイナイトといつた高温変態組織となり、こうした前組織では、次に焼入れ処理を施しても細粒化がなされないからである。

更に、との発明の方法において、ゆつくりとし た加熱速度での競入れ処理を2回以上繰り返す場

合には、2回目以降のn回目の焼入れに際してのオーステナイト化加熱温度は、(n-1)回目の焼入れの際のオーステナイト化加熱温度以下であるのが好ましく、このようにすることによつて、鋼の組織は一層細粒でかつ整粒となり、耐SSCC性が改善されることとなる。

つまり、との発明は、

度で焼戻しすれば、該細粒組織は非常に微細な焼戻し低温変態組織となつて、十分な強度と優れた耐 SSCC性とを兼備する鋼材が得られる。」との技術的事項を骨子としたものである。

もちろん、直接焼入れ後の焼入れに際して急速 加熱を採用すれば、より一層の細粒組織を得ることができるが、このような急速加熱を施さなくて も所望の細粒化は十分に違成することができるの である。

次に、との発明の方法において、例の化学成分組成、及び圧延・熱処理条件を前記の如くに数値限定した理由を説明する。

A. 鋼の化学成分組成

(a) C

C 成分は、 郷の焼入れ性増加、 強度増加に加えて 細粒化のために必須の元素であるが、 その含有量が 0.15 %を下回ると強度低下及び焼入れ性劣化を来たし、 従つて所製強度に対して低温での焼戻しを余儀なくされる上、 特に、 直接焼入れ処理 後の焼入れのための加熱速度がゆつくりとしたも

特開昭60-86209(6)

のである場合には繰り返し焼入れ処理を行つても 細粒化が達成できず、SSCC感受性が大となる。 一方、0.45 男を越えてCを含有させると、焼入 れ時の焼割れ感受性が増大し、また靱性劣化をも 揺くことから、C含有量を0.15~C.45 男と定めた。

(b) S1

Si成分は鍋の脱酸剤として有効な元素であるが、その含有量が 0.80%を越えると靱性劣化を招くようになり、またSSCC感受性を増大させることともなるので、Si含有量は 0.80%以下と定めた。

なお、耐SSCC性を一層向上させるためには、 P やS、或いはMnの低減とともに(Si+Mn)の値 を O. 1 6 多未満とするととが好ましい。

· © Mn

Mn成分には、PやSの粒界偏析を助長して高強 度材の耐SSCC性を劣化させる作用があり、と の作用はMn含有量: 0.30 多以上で顕著に現われ る傾向にある。なお、高強度材においては、Pや

させる作用をも有しているが、WはMoに対して原子量が約2倍であり、効果の点ではMo含有量がWの半分で経控均等となるものである。そして、Mo+1/2Wの値が0.05%未満では前記作用に所遂の効果が得られず、また、Mo+1/2Wで0.80%を越えてMo及びWの1種以上を含有させても前記効果が飽和してしまう上、Mo及びWは非常に高価な元素でもあることから、Mo及びWの1種又は2種の含有量を[Mo+1/2W]量で0.05~0.80%と定めた。

[™] © N D

No成分は、鋼の強度増加、燃戻し軟化抵抗の増大、耐sscckの向上に加えて、細粒化のために必須の元素であるが、その含有量が0.01ま未満では、直接焼入れした後、特にゆつくりとした加熱速度であると1回以上の繰り返し焼入れ処理を行つても所望の細粒化が達成できず、一方0.10また機能の劣化をも招くことになるので、Nb含有量を0.01~0.10まと定めた。

Sの量をできるだけ低減し、かつ(Si+Mn)の値を 0.16%未満と可能な限り低減することが SSCCで防止する上で有効であるが、Mn含有量を 0.01%未満とすることは鋼の製造上極めて困難であり、コスト上昇を招くことから、Mn含有量を 0.01%以上 0.30%未満と定めた。

a cr

Cr成分には、鋼の焼入れ性、強度、及び焼戻し 軟化抵抗性を増大させる作用があり、高強度化の ために極めて有効であるほか、SSCC抵抗性改 普作用もあるが、その含有量が0.20 多未満では 前記作用に所望の効果を得ることができず、一方 1.50 多を越えて含有させると靱性の劣化及び焼 割れ感受性の増大を来たすことから、Cr含有量を 0.20~1.50 多と定めた。

® Mo. 及びW

Mo及びW成分には、いずれも競入れ性、強度及び焼戻し軟化抵抗性を増大させ、また靭性を改善するという均等な作用があり、更に焼戻し過程での不純物の粒界偶析を抑えて耐SSCC性を向上

@ Ti,及びZr

Ti及び2rは、いずれも結晶粒の成長を抑えて強度を高めるのに有効な成分であり、またそれらには耐 S S C C 性を向上させるという均等な作用があるが、2rはTiに対して原子量が約2倍であり、効果の点ではTi含有量が2rの半分でほぼ均等となるものである。そして、Ti+1/22rの値が0.005 多未満では前記作用に所望の効果が得られず、他方Ti+1/22rの値で0.050多を越えてTi及び2rの1種以上を含有させると靱性の劣化を来たすようになるととから、Ti及び2rの1種又は2種の含有量を〔Ti+1/22r]量で0.005~0.050多

また、 $\{Ti(\mathbf{S})+1/2\ 2r(\mathbf{S})\}$ の他が $\{S.5\times N(\mathbf{S})\}$ の他以上であると、化学最齢的k(Ti)と2rとでNがほぼ固定されてしまつて所望の細粒組織を得るととができなくなるので、

Ti (16) + 1/2 Zr (16) < 3.5 × N (16) なる制限を設けた。

(f) Al

特開昭60~86209(フ)

AC成分は、今の脱酸の安定化、均質化及び細粒化を図るために添加するものであるが、その含有量が0.01分末満では前配作用に所望の効果が得られず、他方0.10分を越えて含有させると脱酸効果は飽和してしまい、また介在物増大による疵の発生や物性の劣化をも招くことから、AC含有量を0.01~0.10分と定めた。

① Cu,及びV

これらの成分には、それぞれ鋼の強度及び耐います。 C C 性を向上させる作用があるので、必要に応じて1種以上添加含有させるのが有効であるが、Cu含有量が0.01 多米満では前記作用に所望の効果を得ることができず、他方、Cuが0.50多を越えて含有されると熱間加工性が劣化し、また V が0.10 多を越えて含有されると熱間加工性が劣化し、また V が0.10 多を越えて含有されると 機性が劣化することとなるので、Cu含有量を0.05~0.50 多, V含有量を0.01~00 とそれぞれ定めた。

① Ca, 及び希土類元業

Ca及び希土類元素(REM)は、いずれも鋼中

介在物を球状化するとともに鋼を溶浄化してSSにで、感受性を低減する作用があるので必要に、ずれもその含有量が00019年間では前配作用があるのかまない。のからなが、のからであるが、のからでは前配作用をの効果が得られず、Caが000300分を行って、おいるの酸化物等の非金属介在物が増加してる鋼のあるによるので、Ca含有量を0001~0050多とそれぞれ定めた。

(n∂) B

B成分は微量の添加で焼入れ性を向上させ、強度、靱性、耐SSСС性を改善する作用を有しているので、これらの特性をより向上させる必要がある場合に添加・含有せしめられるものであるが、その含有量が0005多未満では前配作用に所望の効果を得ることができず、他方00050多を越えて含有させてもそれ以上の向上効果が認め

られず、逆に靱性劣化を招く場合も生ずることか ら、 B 含有量は 0.0005~0.0050 多と定め な

Ø P. 及びS

降伏強さが70kgf/miを越える高強度網においては、鋼の靭性向上を図り、また耐SSCC性向上のためには、不純物であるP及びS畳を可及的に少なくするのが望ましいが、鋼の製造コストとのバランスを考慮して、P及びS含有量の上限をそれぞれ0010%と定めた。

B. 圧延、及び熱処理条件

この発明は、以上のように構成された今を溶製した後、厚板、形鋼、鋼管等に熱間で加工するが、この際、オーステナイト粒を細粒化するために熱間加工工程を、第1次熱間加工と、その後一旦冷却して変態を完了させてから再度細粒オーステナイト域に加熱して行う第2次熱間加工との2段階に分けて行う。

そして、第2次熱間加工後、直ちにオーステナ イト状態から適当な冷却媒体で直接焼入れすると 微細な低温変態組織が得られるのである。 とのととは、 直接焼入れに 際しての焼割れ 感受性の低減に 有効であるという 2 次的効果をも生ずるが、 その第1 義とすると ころは、 電気炉加熱のようなゆつくりとした加熱速度であつたとしても、 続いて 細粒オーステナイト 域に加熱後焼入れる処理を 1 回以上行うのみで 鏑の細粒化を達成できるような下地を作る点にある。

即ち、直接燃入れ処理後に行う燃入れに際しての前組織が微細な低温変態組織であれば、次の焼われたい細粒組織であれば、次の焼みれたよつて極めて微細な組織を得るととができるのである。従つて、直接焼入れて微細な低温変態組織が得られるように細粒オーステナイト域に再加熱して第2次熱間加工を施すととは、本発明方法の大きな特徴の1つである。

② 第2次熱間加工に先立つ再加熱温度

第2次熱間加工を施す際の温度がAcs変態点未 満であるとオーステナイト域での圧延ができず、 一方、〔Acs変態点+2000〕を越えた温度で

特開昭60-86209(8)

あるとオーステナイト結晶粒が粗大化してしまい、いずれにしても、その後の処理によつて極微細な焼戻し低温変態組織を得るととができなくなるととから、第2次熱間加工に先立つ再加熱温度をAcs変態点~「Acs変態点+2000℃」と定めた。

直接焼入れの後に行う焼入れの際の加熱温産

焼入れ処理に先立つてラファンバーを実施することは、 置き割れ等を防止する上で好ましいことであるが、 前述 したような式で計算される焼戻しいラメータA1の値が〔19.0×10³〕を越えるようなラファンパーでは、 低温変態によつて生じかった でいまり、 また再結晶化してしまうこととなった、 次の焼入れ処理で数細粒を得られたくなる。 従っ

なお、前述したように、2回目以降の焼入れ時

の加熱は、前回のそれの温度よりも低くすること

が好ましく、とれによつて一層の細粒かつ整粒組

織が爽現され、鋼材性能を向上することができる。

直接焼入れをも含めて[π-1]回目の焼入れ

の後(但し、πは2以上の整数)、次のπ回目の

態組織のラスの別れを小さく抑えて次の焼入れ処理で微細粒を得るために、前記焼戻しバラメータ A.1が

て、マルテンサイトや低温ベイナイト等の低温変

 $A_1 \le 1 9.0 \times 10^{3}$

© ラフテンパーの条件

を満足する値となるようにラフテンパーの条件を 限定した。

⑥ 最終の態戻し処理温度

上述のような態入れ処理によつて得た微細な低温変態組織を、次にAc」変態点以下の温度で態戻し処理すると、鋼に所望の強度と耐SSCC性が付与されることとなる。即ち、Ac」変態点以下の温度で焼戻すことによつてはじめて、それぞれの用途に適した70kgt/mi以上の降伏強さと耐SSCC性の優れた鋼を得ることができるのである。

なお、 焼戻し温度に格別な下限を設ける必要はないが、 高温の焼戻し処理が、 焼入れによつて生成したマルテンサイトや低温ベイナイトの内部応力を除去し、 かつセメンタイトを球状化して 鋼材性能の向上をもたらすことからみて、 望ましくは650℃以上の温度で焼戻すのが良い。

この場合、館戻し温度が Ac1変態点を越えると 鋼材強度が大幅に変動し、耐 S S C C 性も劣化することから、該温度を Ac1変態点以下と定めた。

次に、この発明を実施例によつて比較例と対比

しながら具体的に説明する。

実施例 1

まず、第1表に示す如き成分組成の網A~Yを通常の方法によつて溶製した。

次に、これらの鍋片を1200℃に均熱した後、第2表に示される条件にて熱間圧延及び熱処理を行つた。

このようにして得られた鋼板について、強度及び耐SSCC性を測定し、その結果も第2表に併せて示した。

なお、耐SSCC性については、前述したように、各纲板から第1図に示したような試験片1を切り出し、第2図に示したような治具にて応力を付加しながら、液温:20℃のH2Sを飽和させた0.5%CH3COOHを液中に20日間浸漬してSC値を測定し、その値で示した。

また、第 2 表における比較法 A とは、 1 2 0 0 でに 鋼片を 均熱 した後、第 1 次の 熱間圧延 で 最終 製品の 寸法に仕上げを 行い、 それを 室温まで 空冷 した後、 競入れ・ 焼戻し処理するもので あり、 本

ga					1	Ł	4	学	БŽ	:	分			(<u>f</u> f	裁	#)			Ac 1変 憩 点	Acs変態 態点	3.5 × N
種		C	Si	Мп	Cr	Мо	w	Nb	Ti	Zr	3A	Сu	v	Р	s	N	そり	の値	(c)	点 愈 (c)	の値
	Α	0.32	0.29	0.26	1.05	0.48	-	0.029	0.014		0.052	-	-	0.005	0.001	0.0048		-	760	845	0.0168
	В	0.29	0.32	0.26	0.98	0.45	0.16	980.0	-	0.025	0.059	0.21	-	0.004	\$00.0	0.0056			760	845	0.0196
本	C	0.27	0.45	0.23	0.95	0.50	_	0.033	0.018	-	0.041	-	0.05	0.007	0.002	0,0060		-	765	865	0.021
	D	0.40	0.32	0.25	0.29	0.62	0.22	0.026	0.015	-	0.054	0.18	0.04	0.007	0.002	0.0058		_	750	835	0.0203
発	E	0.29	0.14	0.28	0.97	0.48	-	0.015	_	0.041	0.045	-	-	0.006	0.001	0.0068	Ca: 0.0		765	860	0.0238
	F	0.28	0.34	0.23	0.99	0.51	-	0.031	0.010	0.016	0.048	-	-	0.004	0.002	0.0070	Ca:0.00		765	855	0.0245
明	O	0.27	0.04	0.11	0.97	0.52	_	0.029	0.018	-	0.052	-		800.0	0.001	0.0065	B: 0.00	13	760	845	0.02275
	н	0.26	0.23	0.19	0.60		0.77	0.033	0.020	~	0.028	0.22	-	0.006	\$00.0	0.0068	B:0.00	12	755	850	0.0238
対	1	0.35	0.36	0.17	0.77	0.16	_	0,033	0.040	-	0.029		0.04	0.008	0.003	0.0119	B: 0.000		760	B30	0.04165
	J	0.27	0.05	0.10	1.10	0.51	_	0.028	~	0.032	0.048	-	. 1	0.003	0.002	0.0052	B: 0.00 La+Ce	10, : 0.006	760	850	0.0182
象	к	0.28	0.30	0.25	0.98	0.50	-	0.043	-	0.031	0.046	_	-	0.006	0.003	0.0055	B:0.000	09, Ca: 0.	765	B55	0.01925
	L	0.18	0.24	0.24	1,35	0.48	_	0.038	0.015	-	0.051	-	0.05	0.005	0.002	0.0054	B: 0.001	10, Ca:0.	004 770	880	0.0189
辩	М	0.36	0.04	0.09	1.02	0.73	1	0.022	0.009	0.018	0.043	0.18	0.04	0.003	0.001	0.0060	Ca: 0.0	03	753	835	0.021
i	N	0.30	0.39	0.28	0.54	0.26	-	0.071	0.014	-	0.054	0,21	_	0.005	0.003	0.0066	B: 0.001 La.+Ce	3, Ca: 0.0	750	B45	0.0231
	0	0.21	0.31	0.27	0.97	0.38		0.015	0.015	-	0.037	0.22	0.05	0.004	0.002	0.0072	B:0.000	9,La+Ce:0	COS 760	860	0.0252
1	P	0.31	0.35	0.28	1.05	0.48		0.033	0.016	-	0.044	_	0.04	0.005	\$00.0	0.0054	B:0.00	10,Ca:0.0	004 76	845	0.0189
*	Q	0.11	0.33	0.27	0.56	_	0.28	0.022	0.015	-	0.045			0.010	0.005	0.0055	B:0.00	17	75	870	0.02275
ł	R	0.27	1.05	0.28	0.95	0.25	-	0.018	0.016	-	0.058	_	-	0.020	0.018	0.0056		_	78	885	0.0196
此	s	0.29	1.04	0.66*	0.48	0.46	-	0.023	0.020	-	0.022	-	_	0.009	0.006	0.0066	B:0.00	23	77	885	0.0231
	T	0.23	0.28	1.78*	0.69	_×	_ *	0.01.8	*	_ *	0.039	-	-	0.009	0.007	0.0040		_	72	825	0.014
較	U	0.28	0.35	0.27	1.03	0.22	_	_*	_ 34	- *	0.068		-	0.027	0.016	0.004B	B: 0.00	19	76	850	0.0168
	V	0.27	0.32	0.33**	1.00	0:41	-	×	0.015	-	0.043	-	-	0.017	0.016	0.0052			76	0 855	0.0182
獬	w	0.23	0.65	0.74*	_*	0.19	-	0.021	0.009	-	0.029	_	-	0.009	0.015	0,0060	в: 0.00	17	75	0 860	0.021
ļ	×	0.25	0.33	0.27	0.64	0.35	-	0.035	0.040	-	0.055	0.19	1-	0.009	0.005	0.0048	B: 0.00)19	75	5 855	0.0168
	Y	0.24	0.60	0.29	0.55	0.14	_	0.018	0.01.2	-	0.039	-	-	0.009	0.004	0.0045	B:0.00	14, Ca: 0.	09 ³⁶ 76	0 860	0.01575

 (在1)
 残部成分は、Fe 及びその他の不可避不純物である。

 (在2)
 当印は、本発明の条件から外れていることを示す。

 第
 1

 表
 表

	r															
				本	発	99	方	- 法				比	較	法	^	
Γ		再加熱 前の温	再加熱	直接焼入 れした温	姚入さ	集件	焼戻し 盗 度	降 伏 強 さ	引 張 か さ	Sc fit	遊入 #		焼戻し 温 底	降 伏強 さ	引 張強 さ	Sc 値
		度(1)	(2)		加熱温度 (C)	加熱速度 (で/砂)	(c)	(kg1:/wii)		(psi×10 ⁻⁴)	加熱温度	かる速度(で/秒)	60	(kg1/mi)	(kg1/mil)	(psi×10 ⁻⁴)
-	<u> </u>	400	980	850	900	0. 9	720	74.2	80.0	18.0	900	0.9	720	71.9	8 0. 4	1 3. 5
H	В	460	1000	930		0.75	700	75.6	81.9	1 7. 5					-	-
H	c	250	950	860	920	0.9	710	75.2	BQ. 4	17.0	-	-	- '	-	-	-
-	D	340	980	-	890	0.5	715	75.7	81.4	18.0				-	-	
-	B	420	1020	890	1000	0. 9		73.2	79.1	1.4.0	920	0.75	705	7 2.1	8 0. 9	1 3.0
-	r	180		850	900	0. 2 5	710	74.9	80.0	17.5					Ι	
r	G	200	980		910	<u> </u>	705	73.0	78.5	2 0. 0	1 -	_	-	– .		
۲	Н	320	1000	900	920	0.75	700	75.0	81.2	17.5		0,75	700	71.5	8 0. 9	1 3. 5
-	I	380	980	1		1	705	72,9	78.9	1 7. 5	920	0. 5	705	6 9. 9	79.7	1 3.0
-	J	320	950	870	900	0. 9	700	73.6	78.3	2 0. 0			1	-		
ľ	К	300	1000	890	1	0.75		75.9	81.9	17.5	_ 1	ì				_
	L	520	950	870	940	0.9	705	73.1	79,8	17.5				-		
1	M	3.80	1000	930	920		7	77.5	83.3	19.0	_	-	-			
٦	N	270	950	870	910	0.75	700	74.0	79.7	1 7. 5.			ļ		-	
ŀ	0	350		900	930	7	700	72,8	78.0	17.0		1	-			
Ī	P	250	980	920	900	0.9	720	73.9	79.7	18.0				<u> </u>		
1	Q	300	1	870	920		675	65.1	71.7	13,0	920	0.75	670	6 2. 5	6 9. 7	1 2.5
: [R			920		0.75	690	74.2	83, 6	9. 5	950	0.73	700	70.9	8 2.8	1 0.0
	s	250	1000	320	950		700	71.9	80.2	11.0		-	_			
!	T	300	980	880	910	0. 9	680	66.8	74.9	11.0			<u> </u>			
ا ز	IJ	_	_	T -			_	_	-	_	920	0.75	685		 -	
1	v ·	250	980	870	920	0. 5	705	71.0	80.7	10.0	``	0.5	700			
ſ	W		-	_	-	. –					940		630			
	х	0.50		870	200	0. 9	700	73.4	82.9	13.0		_	_	<u> </u>		
-	Y	250	980] 870	920	0.75	680	70.8	77.0	10.5						

特開昭60-86209 (10)

第2表に示される結果からは、本発明の方法によれば、高強度にもかかわらず耐SSCC性に優れた鋼材を安定して得られることが明白である。 契施例 2

試験条件にてSc値を求めて測定した。

第3表に示される結果からも、本発明の方法によれば強度及び耐SSCC性の優れた鋼材を得られることが明らかであり、熱処理条件が本発明の範囲から外れると耐SSCC性の劣つた鋼材しか得られないことも明白である。

夹施例 3

前記解1 要中の本発明対象例 K を1220 ℃に 均熱後、オーステナイト 域で第1 次の熟問圧を 行い、続いて一旦450 ℃まで冷却しの熟変で 了させてから、第4 数に示すように980 でで 1120 ℃に再加熱して第2次熱間圧延に示する 最終製品寸法に仕上げ、次で第4 表に示する がら直接焼入れし、その後更に第4 表に示す条に で洗入れ・焼戻し処理して強度及び耐寒に にて洗入れ・焼戻し処理して強度及び耐寒に にて洗入れ・焼戻し、耐 S S C C 性は実施例 1 と にを測定した。なお、耐 S S C C 性は実施例 1 と 同様の試験条件にて S C 値を求めて測定した。

このようにして得られた結果を、第4表に併せて示した。

第4表に示される結果からも、本発明方法によ

But no arr		供	再加熱前 の温度 (C)	再加勲	直接焼入れ	烧入:	九纸件	焼戻し	降伏強さ	引張強さ	P.o. //#
武験番	号	餌		- 温度 (12)	した温度 (C)	加熱温度 (C)	加熱速度 (で/秒)	温 度 (C)	(kg1/mi)		1 3. 5 1 6. 0 1 1. 5
比較法	1		720*		870	920			71.6	7 9, 9	
本 発 明 法	2								74.8		
比較法	3		550	950		1100*		725		8 0. 1	}
本発明法	4	A							68.9	7 8. 7	11.5
比較法		^	420			920			74.5	7 9, 9	17.5
	5					1100*			6 8, 5	7 8. 6	12.0
本発明法	6		270			1000			7 3, 9	7 9. 7	18.0
比較法	7		~ , 0			1100*			68,2	77.9	1 1. 0

(注1) 「直接燃入れした間底」の欄に「-」を付したものは、圧延後室温まで空冷したものである。 (注2) ※印は、本発明の条件から外れているととを示す。

新 3 章

EP EA SE .	試験 番号		再加熱前	再加熱 温 度 (C)	直接焼入れ	焼 入 お	4 条件	焼戻し	降伏強さ	引張強さ	Sc 値	
PA 870 1967 7	″ردا _{تع} ما	の温度(た)	した 温 度 (C)		加熱温度 (C)	加熱速度 (で/秒)	温度	(kgr/mil)	(kgr /mi)	(psi×10 ⁻⁴)		
比较法	8			1120**	900			725	71.4	7 9. 8	13.0	
-#- Pt op 54-	9	ĸ	450		250Ж	920	0. 6	720	6 9. 6	7 8. 0	1 2.0	
	10			980	900		5. 0	725	7 1. 8	7 6. 8	18.0	
九 数 法	11				250*		·	720	6 9, 9	7 8. 3	13.5	

(注) ※印は、本発明の条件から外れているととを示す。

ÿ 4. 25

1 1		供紅	再加熱前 の温度	再加熱 進 庞	直接焼入れした温度	数 第 1	入 回 目	れ 条 第 2	件回自	焼戻し 温 疲	降伏強さ	引張強さ	Sc 位
		纲	(0)	(0)	(c)	加熱湿度 (C)	加熱速度 (で/秒)	加熱强度 (C)	加熱速度 (で/秒)		(kgr∕mi)	(kgs/md)	(psi×10~*)
	12					920	0. 7 5	-	-	720	73.5	7 9. 4	1 7. 5
本発明法	13				930	930	0. 5	900	0.75		74.0	8 0. 0	1 8.0
本96明法	14					940	5, 0		1	725	74.2	7 9. 8	1 8. 0
l	15	c	370	1000	900	920	0. 2 5	1000	0.75		73.2	7 9. 2	17.5
	16				930	1100*	0.75	-	-	~ 3 6	71.9	81.3	1 2: 0
比較法	17				900	920	0.25	1100*		710	72.0	8 1. 5	1 1. 5
	18]		ļ	930	1100*	0.75	920	0.75	715	72.7	8 1. 8	1 3. 0

(注) *印は、本発明の条件から外れていることを示す。

4 5

		供	<i>5</i> :	ファンバ	一条件	ラフテン の焼入れ		焼戻し	降伏強さ	引張強さ	Sc 値
試験番号		試網	加熱温度 (C)	保持時間 (hr)	A ₁ の値	加熱温度 (C)	加熱速度 (で/秒)	温度(12)	(kg1/mai)	(kg1/mi)	(psi×10 ⁻⁴)
	21		515	0.75	16.0×10"	()	0.75		7 4. 3	8 0. 2	1 7. 5
本発明法	22		580		17.4×10 8			Į	7 4. 9	8 0. 8	1 6. 5
	23	P	640	1	18.7×10 ⁸			720	7 5. 1	8 1. 4	1 7. 0
比較法	24	ŀ	685	0.75	19.5×10 ³ ¥]		7 2. 9	8 0. 8	1 3, 5
戊収法	25	ì	725	1. 5	20.6×10"*				7 2. 3	8 0. 5	1 3.0

(注1) A」=.T(20.43+log t) (注2) ※は、本発明の条件から外れていることを示す。

れは、強度及び耐SSCC性の優れた鋼材を得ら れることが明白である。

実施例 4

前記第1表中の本発明対象鋼Cを1230℃に 均熱後、オーステナイト域で第1次の熱間圧延を・ 行い、続いて一旦370℃まで冷却して変態を終 了させてから、1000℃に再加熱して第2次熱 間圧延を行つて最終製品寸法に仕上げ、次いで第 5表に示す温度から直接焼入れし、その後更に第 5 表に示す条件にて焼入れ・焼戻し処理して、強 度及び耐 S S C C 性を測定し、その結果を第 5 表 に併せて示した。なお、耐SSCC性は実施例1 と同様の試験条件にてSc値を求めて測定した。

第5段に示される結果からも、本発明の方法に よつて強度及び耐SSCC性の優れた鋼材を得ら れるととが明白である。

実施例 5

前記第1表中の本発明対象鋼Cを1220℃に 均熱した後、第6表に示した処理条件にて板材を 製造し、得られた板材についてオーステナイト粒 度番号(ASTM M.)を測定した。

試験番号	供試鋼	処理条件	オーステナイト粒度番号 (ASTM <i>M</i> 。)					
比較法 19) c	@*	8. 9					
本発明法 20		ß	1 0. 4					

(注) ※印は、本発明の条件から外れてい るととを示す。

6 第

なお、第6表における処理条件は、それぞれ、

- A オーステナイト域での第1次の熱間圧延で 最終製品の寸法に仕上げ、それを室温まで空冷し、 その後920℃に0.75℃/秒の加熱速度で加熱 して焼入れ処理を行う、
- ® オーステナイト域で第1次の熱間圧延を行 つてから室温まで空冷し、更にそれを950℃に 再加熱して第2次熱間圧延を行い、最終製品寸法 にまで仕上げ、続いて870℃から直接焼入れを 行い、更に920℃に0.75℃/秒の加熱速度で 加熱して焼入れ処理を行う、

というものであつた。

第 5 表に示される結果からも、本発明の条件を 満たす処理によつて細粒組織の得られることが明 らかである。

奥施例 6

前記部1表中の本発明対象鋼Pを1200℃に 均然した後、オーステナイト域で第1次の熱間圧 延を行い、続いて一旦400℃まで冷却してから態を終了させ、その後950℃に再加熱してから筋 2次熱間圧延を行つて最終製品寸法に仕上げた。 そして、引続いて870℃から直接焼入れを行い、 続いて第7表に示す条件にてラフテンパー処理を 実施してから、焼入れ・焼戻し処理を施した。

このようにして得られた製品の強度及び耐SSCC性を測定し、その結果を第7表に併記した。なお、耐SSCC性は実施例1と同様の試験条件にてSc値を求めて測定した。

第7表に示される結果からは、直接焼入れの後に行う焼入れ処理に際して、焼戻しバラメータA₁が、

 $A_1 \le 19.0 \times 10^3$

を満足する条件のラフテンパー処理を施して置き 割れ防止等の対策を行つても、強度及び耐 S S C C 性に何ら悪影響が及ぼされず、優れた特性を有す る鋼材が得られるととが明らかである。

上述のように、との発明は、直接燃入れ処理と通常の再加熱焼入れ処理を組合せて細粒組織を得、優れた強度と耐SSCC性を有する鋼を実現境下ものであつて、この発明によれば、サワー環境下に存在する深井戸用油井管等として優れた性能を発揮する高強度網を、容易に安定して、かつ低コストで製造することが可能となるなど、産業上有用な効果がもたらされるのである。

4. 図面の簡単な説明

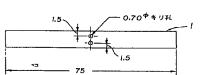
第1 図はシエルタイプ腐食試験片の例を示すもので、第1 図(a)はその正面図、第1 図(b)はその側面図であり、第2 図はシエルタイプ腐食試験において試験片を支持治具で支持した状態を示す概略模式図である。

図面において、

1 … 試験片、 2 … ガラス丸棒、

3 …応力付加ポルト。

出願人 住友金属工業株式会社 代理人 篙 田 和 失 ほか1名 第1図



(a)



第 2 図

